

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. November 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/90037 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 45/46**,  
49/84

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05381

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Mai 2001 (11.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 25 428.4 24. Mai 2000 (24.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MAIER-RICHTER**,  
Andrea [DE/DE]; Hochscheuerweg 11, 40699 Erkrath  
(DE). **BRAUN, Gerhard** [DE/DE]; Chlodwigplatz 1,  
50678 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACYLATED PHENOL ETHERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACYLIERTEN PHENOLETHERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acylated phenol ethers by reacting phenol ethers with acylating agents in the presence of a zeolite from the group of the  $\beta$  zeolites and Y zeolites.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von acylierten Phenolethern durch Umsetzung von Phenolethern mit Acylierungsmitteln in Gegenwart eines Zeoliths aus der Reihe Zeolith- $\beta$  und Zeolith-Y.

WO 01/90037 A1



## METHOD FOR PRODUCING ACYLATED PHENOL ETHERS

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von acylierten Phenoletthern durch Umsetzung von Phenoletthern mit Acylierungsmitteln in Gegenwart eines Zeoliths aus der Reihe Zeolith- $\beta$  und Zeolith-Y.

Acylierte Phenoletter, beispielsweise 4-Methoxyacetophenon, sind wichtige Zwischenprodukte für chemische Synthesen und werden beispielsweise in der Riechstoffindustrie verwendet. Neben der konventionellen Methode zur Darstellung von acylierten Phenoletthern durch homogen-katalysierte Friedel-Craft-Acylierung ist bekannt, die Umsetzung in Gegenwart von Zeolithen durchzuführen.

In US-A 6 013 840 wird ein Verfahren zur Acylierung von aromatischen Ethern beschrieben, welches in Gegenwart von Y-Zeolithen durchgeführt wird. Nachteilig sind dabei die langen Reaktionszeiten. Darüber hinaus sind die Ausbeuten bei stark aktivierten Verbindungen wie Veratrol zwar befriedigend, bei weniger stark aktivierten Verbindungen wie beispielsweise Anisol jedoch unbefriedigend.

In EP-A 334 096 wird ein Verfahren zur Herstellung von in 4-Stellung veretherten Phenylketonen beschrieben. Bei der Umsetzung werden Zeolithe eingesetzt, welche Porenweiten von mindestens 5 Å aufweisen. Bevorzugte Zeolith-Typen sind Mordeinit, ZSM 5 und ZSM 11. Zwar konnten mit diesem Verfahren im Hinblick auf den in der Anmeldung genannten Stand der Technik höhere Selektivitäten erreicht werden, eine Verbesserung der Umsätze und kürzere Reaktionszeiten sind dennoch wünschenswert.

In EP-A 455 332 ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Verbindungen durch Umsetzung von aktivierten Aromaten mit aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. deren Estern oder Anhydriden beschrieben. Das Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines  $\beta$ -Zeoliths durchgeführt. Auch bei diesem Verfahren

stellen niedrige Ausbeuten und lange Reaktionszeiten einen Nachteil dar. Bei Verwendung von Y-Zeolithen wurde ein vernachlässigbarer Umsatz beobachtet.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von acylierten Phenolethern bereitzustellen, welches bei geringen Reaktionszeiten hohe Ausbeuten und hohe Selektivitäten ermöglicht.

10 Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von acylierten Phenolethern durch Umsetzung von Phenolethern mit Acylierungsmitteln aus der Reihe Carbonsäuren, Carbonsäurechloride und Carbonsäureanhydride in Gegenwart eines Zeoliths aus der Reihe Zeolith- $\beta$  und Zeolith-Y gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 15 a) der Zeolith vor der Reaktionsdurchführung calciniert wird,
- b) der calcinierte Zeolith mit dem Phenolether vermischt wird und diese Mischung auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht wird und
- 20 c) das Acylierungsmittel zudosiert wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können substituierte und unsubstituierte Phenolether eingesetzt werden.

25 Bevorzugte unsubstituierte Phenolether sind solche aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxybenzol,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkenyloxybenzol,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkoxybenzol oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxybenzol. Besonders bevorzugte unsubstituierte Phenolether sind solche aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxybenzol, beispielsweise Anisol, Ethoxybenzol, Propoxybenzol, Isopropoxybenzol, Butoxybenzol oder Isobutoxybenzol. Besonders bevorzugte unsubstituierte Phenolether sind weiterhin  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkoxybenzole wie

30 beispielsweise Cyclopropoxybenzol, Cyclopentyloxybenzol und Cyclohexyloxybenzol. Besonders bevorzugte unsubstituierte Phenolether sind weiterhin  $C_6$ - $C_{10}$ -

Aryloxybenzole wie beispielsweise Diphenylether oder Naphthylphenylether. Ganz besonders bevorzugte unsubstituierte Phenolether sind Anisol, Ethoxybenzol und Diphenylether.

5 Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren substituierten Phenolethern handelt es sich bevorzugt um Phenolether aus der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxybenzol, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyloxybenzol, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxybenzol oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxybenzol, welche einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl tragen. Besonders bevorzugt handelt es  
10 sich bei den substituierten Phenolethern um C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxybenzole oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxybenzole, welche einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl tragen. Ganz besonders bevorzugte substituierte Phenolether sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxybenzole, welche einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-  
15 C<sub>4</sub>-Alkoxy tragen, wie beispielsweise o- und m-Methylanisol, o- und m-Chlor- oder Bromanisol, o-Ethylanisol, o- und m-Methylethoxybenzol, 1,3-Dimethoxybenzol, 1,4-Dimethoxybenzol, 1,3-Diethoxybenzol, 1,4-Diethoxybenzol, 1,2,3-Trimethoxybenzol, 1,3,5-Trimethoxybenzol, m-Chlorethoxybenzol, Propoxy-3-chlorbenzol oder Butoxy-3-methylbenzol.

20 Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Anisol, Ethoxybenzol, 1,3-Dimethoxybenzol, 1,4-Dimethoxybenzol, 1,3-Diethoxybenzol oder 1,4-Diethoxybenzol eingesetzt.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Phenolether vorzugsweise im Überschuss bezogen auf das Acylierungsmittel eingesetzt. Bevorzugt werden 1,5 bis 15 mol, besonders bevorzugt 2 bis 10 mol, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 mol Phenolether, bezogen auf 1 mol Acylierungsmittel, eingesetzt. Werden im erfindungsgemäßen Verfahren Phenolether im Überschuss eingesetzt, so dienen sie zudem als  
30 Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Substanz, beispielsweise in einem Überschuss an Phenolether oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Lösungsmittel durchgeführt, so werden vorzugsweise Lösungsmittel eingesetzt, die unter den Reaktionsbedingungen gegenüber den eingesetzten Zeolithen und Acylierungsmitteln inert sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol oder Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in Substanz durchgeführt, vorzugsweise in in einem Überschuss an Phenolether.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Acylierungsmittel solche aus der Reihe Carbonsäuren, Carbonsäurechloride und Carbonsäureanhydride eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>-Alkenyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkenyl- oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylcarbonsäuren-, -carbonsäurechloride oder -carbonsäureanhydride. Dies sind beispielsweise Essigsäure, Essigsäurechlorid, Essigsäureanhydrid, Propionsäure, Propionsäurechlorid, Propionsäureanhydrid, Buttersäure, Buttersäurechlorid, Buttersäureanhydrid, Isobuttersäure, Isobuttersäurechlorid, Isobuttersäureanhydrid, Pivalinsäurechlorid, Pivalinsäureanhydrid, Valeriansäure, Valeriansäurechlorid, Valeriansäureanhydrid, Capronsäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Chloressigsäurechlorid, Methoxyessigsäureanhydrid, Acrylsäure, Phenylessigsäurechlorid, Phenylessigsäureanhydrid, Benzolsäurechlorid, Benzolsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Terephthalsäureanhydrid.

20

Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäureanhydride eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Essigsäureanhydrid.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Zeoliths aus der Reihe Zeolith-β und Zeolith-Y durchgeführt. Zeolithe sind von ihrer Grundstruktur her kristalline Alumosilikate, die aus einem Netzwerk von SiO<sub>4</sub>- bzw. AlO<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut sind. Die einzelnen Tetraeder sind mit Sauerstoffbrücken über die Ecken

30

untereinander verknüpft und bilden ein räumliches Netzwerk, das gleichmäßig von Kanälen und Hohlräumen durchzogen ist. Als Ausgleich für die negative Ladung des Gitters sind austauschbare Kationen eingelagert. Dabei kann Aluminium teilweise durch andere Elemente wie beispielsweise B, Ga, In, Fe, Cr, V, As, Sb oder Be ersetzt sein. Weiterhin kann Silicium durch andere 4-wertige Elemente ersetzt sein, wie beispielsweise Ge, Ti, Zr oder Hf. Als austauschbare Kationen können die Zeolithe beispielsweise Li, Na, K, Mg, Cu, Ca, Zn, Seltene Erdmetalle, Ti, Zr, Sn(IV), Cr(III), Fe(II), Mn(II), Co oder Ni enthalten. Vorzugsweise werden Zeolith- $\beta$  und Zeolith-Y eingesetzt, bei denen zumindest ein Teil der Metallionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht wurde ( $H^+$ -Formen), bevorzugt 50 bis 100 %, besonders bevorzugt 80 bis 100 %, ganz besonders bevorzugt 90 bis 100 % aller ursprünglich vorhandenen Metallkationen. Die sauren  $H^+$ -Formen der Zeolithe werden bevorzugt dadurch hergestellt, dass man Metall gegen Ammoniumionen austauscht oder den Protonenaustausch mit Mineralsäuren vornimmt. Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Zeolith- $\beta$ , welcher ein  $SiO_2/Al_2O_3$ -Verhältnis von 10 bis 100, bevorzugt von 15 bis 80, besonders bevorzugt von 25 bis 60, aufweist, eingesetzt. Weiterhin wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein Zeolith-Y mit einem  $SiO_2/Al_2O_3$ -Verhältnis von 2,5 bis 60, besonders bevorzugt von 4,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 30, eingesetzt. Der Zeolith kann in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an umzusetzenden organischen Reaktionspartnern, eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Zeolithe in Form von Pulvern, Granulaten, Partikeln oder auch in Extrudatform eingesetzt werden. Weiterhin können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe in eine anorganische Matrix eingebettet sein, welche bevorzugt inert ist. Geeignete anorganische Matrixmaterialien sind beispielsweise konventionelle Trägermaterialien wie Silica, Aluminiumoxid, synthetische poröse Materialien oder Ton. Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Zeolithe sind mehrfach für das erfindungsgemäße Verfahren wiederverwendbar und können bei Auftreten von Aktivitätsverlusten in einer dem

Fachmann geläufigen Weise regeneriert werden, beispielsweise durch Waschen, Säurebehandlung und Calcinieren.

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Zeolithe vor Durchführung der Reaktion calciniert. Die Calcinierung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 200 bis 700°C, bevorzugt von 300 bis 600°C, besonders bevorzugt von 400 bis 550°C durchgeführt. Weiterhin wird die Calcinierung vorzugsweise über einen Zeitraum von 4 bis 22 Stunden, bevorzugt 8 bis 20 Stunden, besonders bevorzugt 10 bis 18 Stunden durchgeführt. Ganz besonders bevorzugt wird die Calcinierung bei Temperaturen von 400 bis 550°C für 10 bis 18 Stunden durchgeführt. Nach der Calcinierung wird der Zeolith vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre wie beispielsweise Stickstoff-, Helium- oder Argonatmosphäre abgekühlt und anschließend im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre wie beispielsweise Stickstoff-, Helium- oder Argonatmosphäre durchgeführt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, dass der calcinierte Zeolith-Katalysator mit dem Phenolether vermischt wird und diese Mischung auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150°C, bevorzugt 90 bis 100°C durchgeführt. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht wird, wird das Acylierungsmittel zugegeben. Das Acylierungsmittel kann dabei kontinuierlich zudosiert werden oder auf einmal zum Reaktionsansatz zugegeben werden. Vorzugsweise wird das  
25 Acylierungsmittel auf einmal zum Reaktionsansatz zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich bei normalem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren diskontinuierlich bei Normaldruck durchgeführt.



Die Isolierung und Reinigung der acylierten Phenoether erfolgt nach beendeter Umsetzung durch bekannte gebräuchliche Techniken, beispielsweise nach vorheriger Abtrennung des Zeoliths durch Destillation und/oder Umkristallisation und/oder chromatographischen Methoden. Nicht verbrauchte Ausgangsprodukte können, ebenso wie der zurückgewonnene Zeolith, wieder in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden. Der Reaktionsfortschritt kann beispielsweise mit gaschromatographischen Methoden verfolgt werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich acylierte Phenoether in hohen Ausbeuten und hohen Regioselektivitäten innerhalb sehr kurzer Reaktionszeiten darstellen.

**Beispiele****Beispiel 1**

5        Zeolith- $\beta$  ( $H^+$ -Form, Pulver,  $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ , Fa. Südchemie) wurde 18 h bei 500 °C calciniert und anschließend unter Stickstoffspülung abgekühlt. 0,782 mol Anisol und 10,1 g des vorbehandelten Zeolith- $\beta$  wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem 150 ml Reaktor unter Rühren auf 100°C erhitzt. Bei Reaktionstemperatur wurden 0,159 mol Acetanhydrid zugegeben. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die  
10        Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 aufgeführt.

**Beispiel 2**

15        Zeolith-Y ( $H^+$ -Form, Pulver,  $SiO_2/Al_2O_3 = 15$ , Fa. PQ) wurde 15 h bei 500 °C calciniert und anschließend unter Stickstoffspülung abgekühlt. 0,782 mol Anisol und 10,1 g des vorbehandelten Zeolith-Y wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem 150 ml Reaktor unter Rühren auf 100°C erhitzt. Bei Reaktionstemperatur wurden 0,159 mol Acetanhydrid zugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Zusammensetzung  
20        gaschromatographisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 aufgeführt.

**Beispiel 3**

25        Zeolith- $\beta$  ( $H^+$ -Form, Extrudat,  $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ , Fa. Südchemie) wurde 20 h bei 500 °C calciniert und anschließend unter Stickstoffspülung abgekühlt. 0,782 mol Anisol und 12,6 g des vorbehandelten Zeolith- $\beta$  wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem 150 ml Reaktor unter Rühren auf 100°C erhitzt. Bei Reaktionstemperatur wurden 0,159 mol Acetanhydrid zugegeben. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1  
30        aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Reaktionszeit (min)	Umsatz (Acetanhydrid) %	Ausbeute <sup>1)</sup> (4-MEAP) %	Regioselektivität <sup>2)</sup> %
1	30	99	85	99
2	30	100	80	98
3	60	96	80	100

4-MEAP = 4-Methoxyacetophenon

- 5    1) Ausbeute bezogen auf limitierendes Edukt Acetanhydrid, Ausbeute bezogen auf Anisol deutlich höher  
       2) Regioselektivität 4-Methoxyacetophenon

Beispiel 4 (Vergleich)

10

Zeolith  $\beta$  ( $H^+$ -Form, Pulver,  $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ , Fa. Südchemie) wurde 18 h bei 500 °C calciniert und anschließend unter Stickstoffspülung abgekühlt. 0.782 mol Anisol, 0.159 mol Acetanhydrid und 10.1 g des vorbehandelten Zeoliths  $\beta$  wurden unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit bei Reaktionstemperatur

15    100 °C wurde die Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Die Ausbeute an 4-Methoxyacetophenon bezogen auf das limitierende Edukt betrug 76%. Die Regioselektivität zu 4-Methoxyacetophenon lag bei 98 %.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von acylierten Phenolethern durch Umsetzung von Phenolethern mit Acylierungsmitteln aus der Reihe Carbonsäuren, Carbonsäurechloride und Carbonsäureanhydride in Gegenwart eines Zeoliths aus der Reihe Zeolith- $\beta$  und Zeolith-Y, dadurch gekennzeichnet, dass
  - a) der Zeolith vor der Reaktionsdurchführung calciniert wird,
  - b) der calcinierte Zeolith mit dem Phenolether vermischt wird und diese Mischung auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht wird und
  - c) das Acylierungsmittel zudosiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Acylierungsmittel Carbonsäureanhydride eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Calcinierung bei Temperaturen von 200 bis 700°C durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für eine Dauer von 4 bis 22 Stunden calciniert wird.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenolether in einem Überschuss von 1,5 bis 15 mol, bezogen auf 1 mol Acylierungsmittel eingesetzt wird.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 20 Gew.-% Zeolith, bezogen auf das Gesamtgewicht der umzusetzenden organischen Reaktionspartner, eingesetzt wird.  
5
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith in seiner  $H^+$ -Form eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Zeolith ein Zeolith- $\beta$  in seiner  $H^+$ -Form ist.
- 15 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Zeolith ein Zeolith-Y in seiner  $H^+$ -Form ist.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internl Application No

PCT/EP 01/05381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07C45/46 C07C49/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 459 495 A (HOECHST AG) 4 December 1991 (1991-12-04) Seite 4, Zeile 50 - Zeile 52; Seite 5, Zeile 16 - Zeile 18, Zeile 54 - Zeile 55; Ansprüche; Beispiele 13,14 ---	1-8
X	EP 0 316 133 A (DU PONT) 17 May 1989 (1989-05-17) page 4, line 39 - line 40; claims 1,10; example 1 ---	1,3-5,7, 9
Y	WO 96 35655 A (RHONE POULENC CHIMIE ;INST FRANCAIS DU PETROL ) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application claims 1,13,21,22; examples 1,5 ---	1-9
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2001

Date of mailing of the international search report

13/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 01/05381

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 667 063 A (PLASTO SA) 27 March 1992 (1992-03-27) page 4; claims; examples 2,3	1-9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05381

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0459495 A	04-12-1991	DE 4017681 A	05-12-1991
		DE 59104365 D	09-03-1995
		JP 4235941 A	25-08-1992
		US 5227529 A	13-07-1993
EP 0316133 A	17-05-1989	US 4835319 A	30-05-1989
		CA 1301778 A	26-05-1992
		DE 3875587 A	03-12-1992
		DE 3875587 T	22-04-1993
		JP 1163149 A	27-06-1989
		JP 1831683 C	29-03-1994
WO 9635655 A	14-11-1996	FR 2733979 A	15-11-1996
		EP 0770050 A	02-05-1997
		JP 10502941 T	17-03-1998
		US 6013840 A	11-01-2000
FR 2667063 A	27-03-1992	NONE	

4

5

6

7

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern les Aktenzeichen

PCT/EP 01/05381

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C07C45/46 C07C49/84

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 459 495 A (HOECHST AG) 4. Dezember 1991 (1991-12-04) Seite 4, Zeile 50 - Zeile 52; Seite 5, Zeile 16 - Zeile 18, Zeile 54 - Zeile 55; Ansprüche; Beispiele 13,14	1-8
X	EP 0 316 133 A (DU PONT) 17. Mai 1989 (1989-05-17) Seite 4, Zeile 39 - Zeile 40; Ansprüche 1,10; Beispiel 1	1,3-5,7, 9
Y	WO 96 35655 A (RHONE POULENC CHIMIE ; INST FRANCAIS DU PETROL ) 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,13,21,22; Beispiele 1,5	1-9

---  
 -/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2001

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern des Aktenzeichen  
PCT/EP 01/05381

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR 2 667 063 A (PLASTO SA) 27. März 1992 (1992-03-27) Seite 4; Ansprüche; Beispiele 2,3	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: 35 Aktenzeichen

PCT/EP 01/05381

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0459495 A	04-12-1991	DE 4017681 A	05-12-1991
		DE 59104365 D	09-03-1995
		JP 4235941 A	25-08-1992
		US 5227529 A	13-07-1993
EP 0316133 A	17-05-1989	US 4835319 A	30-05-1989
		CA 1301778 A	26-05-1992
		DE 3875587 A	03-12-1992
		DE 3875587 T	22-04-1993
		JP 1163149 A	27-06-1989
		JP 1831683 C	29-03-1994
WO 9635655 A	14-11-1996	FR 2733979 A	15-11-1996
		EP 0770050 A	02-05-1997
		JP 10502941 T	17-03-1998
		US 6013840 A	11-01-2000
FR 2667063 A	27-03-1992	KEINE	

